

L'acide sulfurique est des des produits chimiques industriels les plus important : acide fort peu volatil, agent de sulfonation. Sa synthèse est opérée à partir du soufre sous toutes ses formes.

1. Le soufre

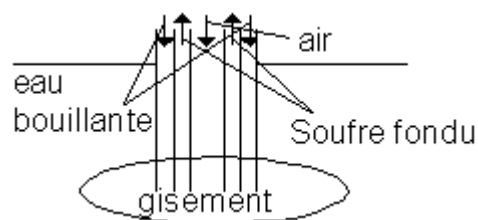
1.1. Existence et préparation.

Le soufre existe sous plusieurs formes dans la nature :

- à l'état natif dans les terrains volcaniques et certaines terres sédimentaires (Louisiane, Texas).
- On l'extrait aussi des sulfures : H_2S (15% du gaz de Lacq) , FeS_2 (pyrites) , ZnS (blende) , PbS (galène) et des sulfates (anhydrite ou gypse $CaSO_4$).

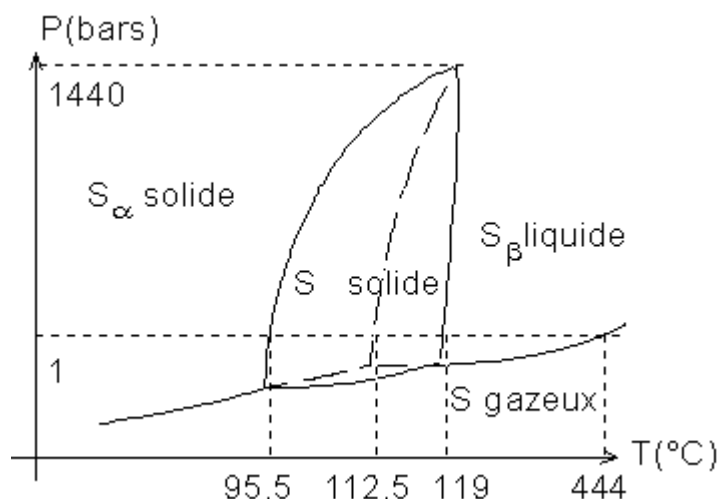
Pour extraire le soufre natif (Calcacaroni en Sicile), on fait des meules de soufre de 4 m de haut, on y met le feu, le soufre fond et coule. Il est alors récupéré en lingots.

Procédé Frash au Texas :



On récupère aussi le soufre à partir du gaz naturel : 4000 tonnes par jour à Lacq (le soufre solide est plus facile à transporter). Une partie de H_2S est brûlé en SO_2 , puis SO_2 réagit avec H_2S pour donner du soufre : $SO_2 + H_2S \rightarrow 3 S + H_2 O$

1.2. Propriétés physiques et variétés allotropiques



Le soufre est un très mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, d'où le "cri du soufre" lorsque l'on plonge un canon de soufre dans de l'eau bouillante. Il s'électrise par frottement : c'est un diélectrique.

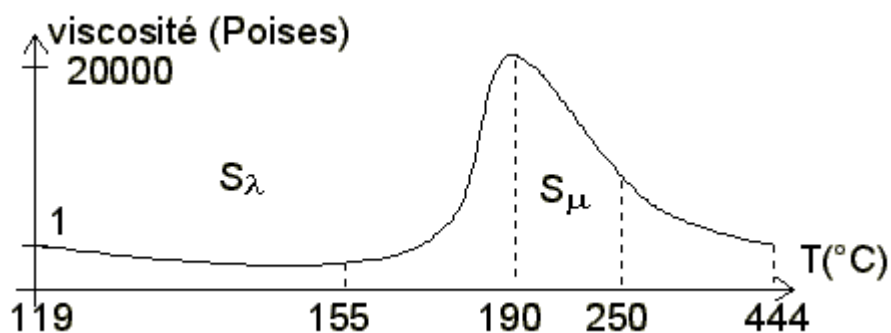
Il existe plusieurs variétés allotropiques de soufre :

Le soufre : octaédrique, rhomboédrique ; sa masse volumique vaut 2060 kg.m^{-3} .

Le soufre : clinorhombique, en aiguilles ; sa masse volumique vaut 1960 kg.m^{-3} .

L'équilibre entre le S_α et le S_β est pratiquement athermique ; son enthalpie vaut $0,38 \text{ kJ/mol}$. C'est un équilibre monovariant. Comme l'enthalpie est positive, la forme est stable à température élevée. Du soufre, dissous dans le sulfure de carbone CS_2 , après évaporation de celui-ci, cristallise en octaèdres jaunes : S_α ; mais du soufre fondu et refroidi lentement cristallise tout d'abord sous forme d'aiguilles brunes.

Par chauffage lent, la température de transition de S_α en S_β est de $95,5^\circ\text{C}$ sous 1 bar. La température de fusion de la forme est 119°C . Mais la transformation de en est très lente, et, si l'on élève rapidement la température, le soufre α n'a pas le temps de se transformer en soufre β et fond à $112,8^\circ\text{C}$ sous 1 bar.



A 119°C , le soufre est un liquide jaune clair très mobile. Sa viscosité va encore diminuer si l'on chauffe jusqu'à 155°C . C'est le soufre λ , formé, comme les deux phases solides précédentes de molécules S_8 cycliques :

Si la température dépasse 160°C , le liquide devient de plus en plus visqueux et noircit. Le maximum de viscosité est atteint à 190°C : c'est le soufre μ , formé de chaînes S_n obtenues par rupture des cycles S_8 et liaison bout-à-bout des fragments obtenus.

Les chaînes se disloquent ensuite sous l'effet de l'agitation thermique. On obtient finalement un liquide brun formé essentiellement (vers 400°C) de molécules S_2 paramagnétiques, et encore de quelques molécules S_8 , S_6 et S_4 . A 1700°C , il ne reste plus dans le gaz que des molécules S_2 . Si à 250°C , on trempe le S_μ (assez liquide à cette température) dans de l'eau froide, on obtient des cordes de "soufre mou". C'est

un polymère qui se transforme lentement en $S\alpha$.

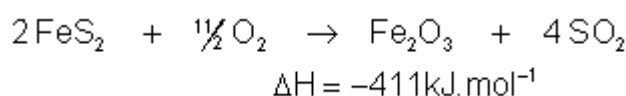
2. Synthèse de l'acide sulfurique.

2.1. Obtention de SO_2 .

La source principale en est le soufre :



Mais dans certains sites, c'est le minerai lui même qui est grillé ; par exemple à partir de la pyrite FeS_2 :



2.2. Oxydation de SO_2 .

Le soufre est d'abord brûlé en dioxyde de soufre, puis celui-ci est oxydé en acide sulfurique, soit directement (procédé des chambres de plomb), soit indirectement (procédé de contact).

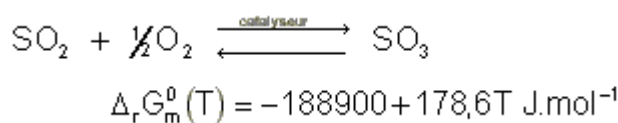
2.2.1. Procédé des chambres de plomb

Les gaz utilisés sont SO_2 , NO , N_2 , O_2 , et N_2 . Nous avons déjà étudié ce procédé dans le chapitre portant sur les propriétés de l'acide nitrique. Les chambres de plomb permettent de récupérer l'acide sulfurique, car le plomb se recouvre de sulfate de plomb $PbSO_4$, insoluble dans l'acide sulfurique. Il se forme intermédiairement le sulfate acide de nitrosyle $HO-SO_2-ONO$.

2.2.2. Procédé de contact.

Il a été découvert en 1831 à Bristol. En 1891, BASF découvre le catalyseur le plus efficace : le pentoxyde de divanadium V_2O_5

La température d'inversion est de 1058 K , soit 785 °C.



Calculons le rendement de la réaction :

$$\theta = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \quad ; \text{ d'autre part } K = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}}$$

$$\text{donc } \theta = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}}$$

On constate donc qu'un excès d'oxygène, donc un excès d'air, augmentera le rendement de la réaction. A 700 K par exemple, et sous une pression d'air de 1 bar, le rendement est de 0,99. Tout le dioxyde de soufre est donc pratiquement oxydé, ce qui rend inutile un quelconque recyclage de ce gaz.

Il serait bon de diminuer encore la température pour atteindre un rendement de 100%. Mais ici apparaissent des limitations cinétiques. La loi de vitesse de la synthèse est la suivante :

$$v = K' \times \frac{P_{O_2} \times P_{SO_2}}{\left(\sqrt{P_{SO_3}} + \sqrt{K'' \times P_{SO_2}} \right)^2}$$

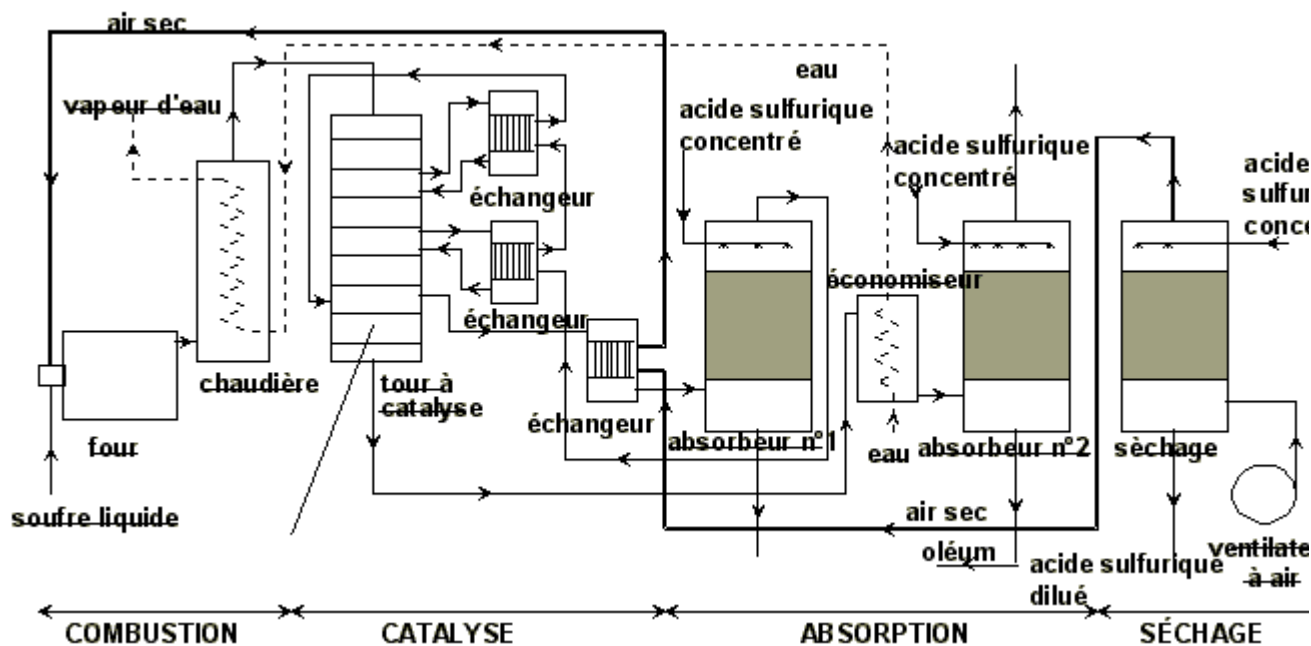
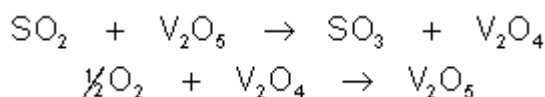
En général, $P_{SO_3} > K'' \times P_{SO_2}$, auquel cas l'expression de la vitesse est

$$v = K' \times \frac{P_{O_2} \times P_{SO_2}}{P_{SO_3}}$$

On constate que le trioxyde de soufre inhibe la réaction : c'est un poison pour le catalyseur, et il faut donc l'éliminer rapidement au fur et à mesure de sa formation, de manière à ce que la pression partielle du trioxyde de soufre soit toujours faible et que la vitesse soit proportionnelle uniquement à la pression d'oxygène.

On constate que plus la quantité d'air utilisé, donc d'oxygène, est importante, plus la réaction est complète et rapide, à condition d'éliminer le trioxyde formé dès sa formation, d'où la nécessité de faire une synthèse en continu. Cela permet aussi un rendement horaire important.

Le catalyseur utilisé initialement était le platine, avec toutes les contraintes financières que cela suppose. Finalement, le catalyseur optimal est formé essentiellement de V_2O_5 (obtenu par calcination du vanadate d'ammonium NH_4VO_3), auquel on a rajouté des promoteurs : K_2O et Na_2O . La température du four est de l'ordre de 450°C et on travaille sous la pression atmosphérique. Le mécanisme est le suivant :



Le trioxyde de soufre formé doit être dissous dans l'acide sulfurique concentré (où il donne de l'oléum), car il est peu soluble dans l'eau (contraintes cinétiques). Cet oléum sert ensuite à la synthèse de l'acide sulfurique pur par ajout d'eau.

3. Propriétés des oxydes de soufre

3.1. Le dioxyde de soufre.

Les molécules de SO_2 ont un moment dipolaire de 1,58 D. Cela permet de vérifier sa structure, déterminée par la méthode de Gillespie : C'est une structure coudée, avec un angle de liaison de $119,5^\circ$ (S hybridé sp^2) et une longueur S-O valant 0,143 nm.

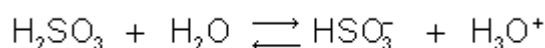
L'énergie des liaisons S-O est : $531,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce sont des liaisons fortes.

Les températures de changement d'état sont : $T_{\text{eb}} = -10^\circ\text{C}$ et $T_{\text{f}} = -73^\circ\text{C}$.

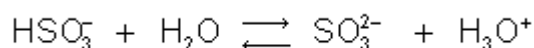
Il présente les propriétés d'une base de Lewis, par son doublet libre. Cette propriété confère toute ses propriétés réductrices au dioxyde de soufre :



Il présente également les propriétés d'un acide de Lewis, et donc d'un acide de Brønstedt. Il se dissout dans l'eau pour donner une solution acide, selon les équilibres

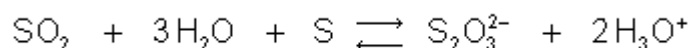


$$pK1 = 3,1$$



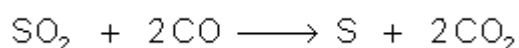
$$pK2 = 7,2$$

De même, il réagit avec le soufre pour donner l'ion thiosulfate :



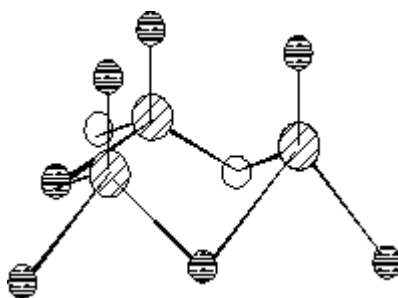
Cet ion n'est d'ailleurs stable qu'en milieu neutre ou basique.

Il peut aussi mettre en œuvre ces propriétés d'acide de Lewis dans sa réduction par CO ;



3.2. Le trioxyde de soufre.

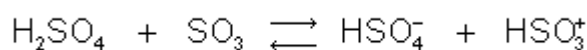
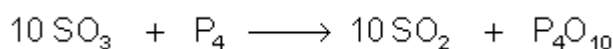
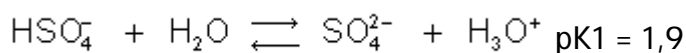
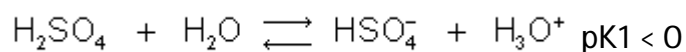
Ce composé ne présente pas de moment dipolaire. La vapeur est constituée de molécules monomères planes (cf Gillespie). L'angle de liaison y est de 120° et les liaisons mesurent 0,143 nm. La contribution des OA 3d à la liaison y est plus importante que dans SO_2 . Il existe à l'état solide sous trois formes, les deux premières étant des chaînes polymériques, la dernière étant formée de trimères S_3O_9 :



Il se sublime à 50°C sous la pression atmosphérique.

Le trioxyde de soufre ne présentant plus de doublet libre sur le soufre, il est uniquement un acide de Lewis, réagissant avec l'eau, avec l'acide sulfurique, et donnant de nombreuses réactions d'oxydation violentes :





Le dernier exemple montre bien le rôle d'acide de Lewis (d'électrophile) du trioxyde de soufre. C'est ainsi que le mélange initial (oléum), sera un agent sulfonant puissant, et permettra de sulfoner les cycles aromatiques désactivés tels que le chlorobenzène (cf cours de orga).

4. Les dérivés oxygénés du soufre en solution aqueuse.

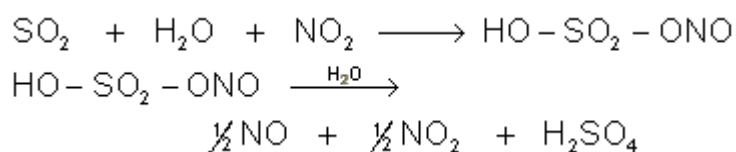
Nous allons d'abord étudier le diagramme de Frost des dérivés du soufre, ainsi que leur structure :

Potentels rédox et structures spatiales :

acide sulfureux / hydrogénodithionite	pentathionate / thiosulfate	soufre / hydrogène sulfuré
sulfate / acide sulfureux	sulfate / soufre	acide sulfureux / thiosulfate
acide sulfureux / tétrathionate	dithionate / acide sulfureux	acide sulfureux / trithionate
peroxodisulfate / sulfate		

Le degré + IV est fortement réducteur en solution aqueuse. Ainsi l'anion monohydrogénosulfite est-il utilisé pour réduire (et décolorer) le brome.

Le procédé de synthèse de l'acide sulfurique, dit des "chambres de plomb", utilise également ces propriétés réductrices :



L'acide sulfurique dilué et l'acide concentré et froid n'ont aucune propriété oxydante, car la vitesse de ces réactions est nulle.

Par contre, l'acide sulfurique concentré et chaud, peut oxyder quelques métaux inattaqués à froid, tels que Cu et Hg ; il y a dégagement de dioxyde de soufre.